

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
22 janvier 2004 (22.01.2004)

PCT

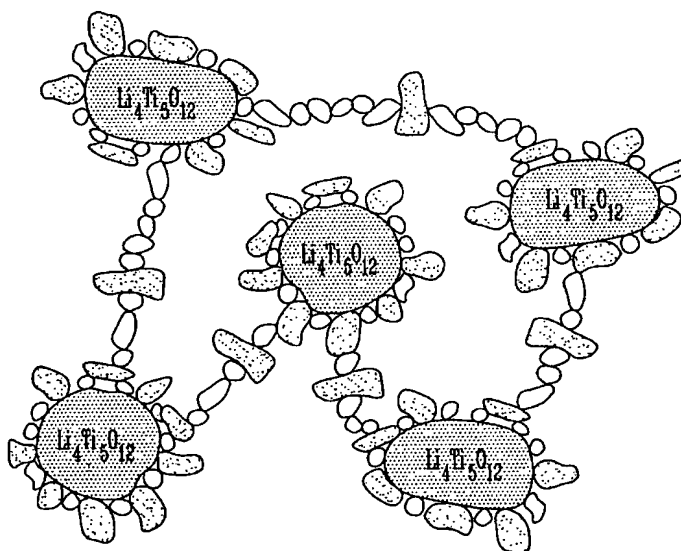
(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/008560 A2

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : H01M 4/48, 4/58, 4/62, 4/04
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/CA2003/001050
- (22) Date de dépôt international : 10 juillet 2003 (10.07.2003)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 2,394,056 12 juillet 2002 (12.07.2002) CA
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : HYDRO-QUÉBEC [CA/CA]; 85, rue Sainte-Catherine Ouest, 10e étage, Montréal, Québec H2X 3P4 (CA).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ZAGHIB, Karim [CA/CA]; 3672, Belcourt, Longueuil, Québec J4M 2M7 (CA). CHAREST, Patrick [CA/CA]; 1662, rue Calixa-Lavallée, Sainte-Julie, Québec J3E 1P2 (CA). GUERFI, Abdelbast [CA/CA]; 8655, boulevard Rivard, Brossard, Québec J4X 1W2 (CA). PERRIER, Michel [CA/CA]; 6323, 28e Avenue, Montréal, Québec H1T 3H8 (CA). KINOSHITA, Kimio [US/US]; 20644 Nancy Court, Cupertino, CA 95014 (US).
- (74) Mandataire : OGILVY RENAULT; Suite 1600, 1981 McGill College Avenue, Montreal, Québec H3A 2Y3 (CA).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: PARTICLES COMPRISING A NON-CONDUCTING OR SEMI-CONDUCTING CORE, WHICH ARE COATED WITH A HYBRID CONDUCTING LAYER, PRODUCTION METHODS THEREOF AND USES OF SAME IN ELECTROCHEMICAL DEVICES

(54) Titre : PARTICULES COMPORTANT UN NOYAU NON CONDUCTEUR OU SEMI CONDUCTEUR ENROBÉES PAR UNE COUCHE CONDUCTRICE HYBRIDE, LEURS PROCÉDÉS D'OBTENTION ET LEURS UTILISATIONS DANS DES DISPOSITIFS ÉLECTROCHIMIQUES



(57) Abstract: The invention relates to a mixture of particles comprising a non-conducting or semi-conducting core which is covered with a conducting hybrid coating and hybrid conducting chains which are located between the particles of the mixture and which form a conductivity network, said mixture being prepared by means of mechanical crushing. The incorporation of said particle mixtures in the anodes and cathodes of electrochemical generators is advantageous owing to the very high conductivity of the network, the low resistivity, the excellent high current capacity and/or the good energy density thereof. In this way, the inventive particle mixture can be used to produce highly-performing electrochemical systems.

[Suite sur la page suivante]



DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

---

(57) **Abrégé :** Mélange de particules comprenant un noyau non-conducteur ou semi-conducteur recouvert d'un enrobage hybride conducteur et des chaînes conductrices hybrides situées entre les particules du mélange y constituent un réseau de conductivité est préparé par broyage mécanique. Du fait d'une très bonne conductivité du réseau, d'une faible résistivité, d'une très bonne capacité ô haut courant et/ou d'une bonne densité d'énergie, ces mélanges de particules sont avantageusement incorporées dans des anodes et dans des cathodes de générateurs électrochimiques, résultant en des systèmes électrochimiques hautement performants.

**PARTICULES COMPORTANT UN NOYAU NON CONDUCTEUR OU SEMI  
CONDUCTEUR ENROBÉES PAR UNE COUCHE CONDUCTRICE  
HYBRIDE, LEURS PROCÉDÉS D'OBTENTION ET LEURS  
UTILISATIONS DANS DES DISPOSITIFS ÉLECTROCHIMIQUES**

5

**DOMAINE DE L'INVENTION**

La présente invention est relative à des mélanges de particules comportant un  
noyau non-conducteur ou semi-conducteur et un enrobage hybride conducteur ainsi  
10 qu'une connexion de chaînes conductrices hybrides.

La présente invention est également relative à des procédés permettant la  
préparation de ces particules et à leur utilisation notamment dans le domaine des  
dispositifs électrochimiques tels que les générateurs électrochimiques  
15 rechargeables.

Un objet de la présente invention est également constitué par les anodes et les  
cathodes comportant de telles particules et par les systèmes électrochimiques,  
notamment les supercondensateurs ainsi obtenus.

20

**ÉTAT DE LA TECHNIQUE:**

La Société Hydro-Québec qui est à l'origine du brevet US-A-5.521.026 est l'un des  
25 pionniers dans le domaine des co-broyages de carbone avec les oxydes. Dans ce  
document, le co-broyage d'un carbone en présence de solvant est décrit comme  
pouvant être utilisé pour préparer des matériaux augmentant la conductivité  
électrique des cathodes pour les batteries lithium polymère. Ainsi, l'oxyde de type  
Vox est co-broyé avec du noir de carbone.

30

Dans la demande de brevet PCT publiée sous le numéro WO 02/46101 A2, la synthèse du matériau  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est décrite comme pouvant être réalisée en présence du carbone. Dans ce cas, le rôle du carbone est principalement d'obtenir des nano-particules et d'empêcher la formation des agglomérats.

5

### **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

**Figure 1/7:** est une représentation schématique d'une particule de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  à enrobage simple de carbone telle qu'obtenue par mise en œuvre du procédé de synthèse décrit dans WO 02/46101 A2.

10

**Figure 2/7:** est une représentation schématique d'un réseau simple de particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  à enrobage simple de carbone telles qu'obtenues par mise en œuvre du procédé de synthèse décrit dans WO 02/46101 A2.

15

**Figure 3/7:** est une représentation schématique d'un réseau de particules, selon la présente invention, comportant un noyau de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et un enrobage hybride de carbone C1 et de carbone graphite C2.

20

**Figure 4/7:** met en évidence le rôle bénéfique du Carbone 2 avec orientation du carbone, lors d'un calandrage.

**Figure 5/7:** illustre un dispositif de type High Energy Ball Milling utilisé pour la préparation de particules selon l'invention ayant un noyau de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

25

**Figure 6/7:** représente de façon schématique une particule dont le noyau est constitué de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , enrobée selon un mode de réalisation de la présente invention, dans lequel l'enrobage hybride conducteur mixte est constitué de particules de graphite et de noir de Kejen.

30

**Figure 7/7:** représente de façon schématique un mélange de particules selon la Figure 6/7 et le réseau de conductivité créé au niveau de ces particules par des chaînes hybrides conductrices à base de graphite et de noir de Kejen.

5

### **RÉSUMÉ DE L'INVENTION**

10 La présente invention a trait à un mélange de particules comprenant un noyau non-conducteur ou semi-conducteur. Les noyaux de ces particules sont recouverts d'un enrobage hybride conducteur, et des chaînes conductrices hybrides situées entre les particules du mélange y constituent un réseau de conductivité.

15 Ces mélanges de particules peuvent être préparées par des procédés comportant au moins la préparation d'un mélange d'au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur avec un matériau conducteur, puis l'ajout d'un deuxième matériau conducteur au mélange obtenu; ou au moins la préparation d'un mélange d'au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur avec au moins deux  
20 matériaux conducteurs; ou au moins la préparation d'un mélange de matériaux conducteurs puis son mélange avec au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur.

Du fait d'une très bonne conductivité du réseau, d'une faible résistivité, d'une très  
25 bonne capacité à haut courant et/ou d'une bonne densité d'énergie, ces particules sont avantageusement incorporées dans des anodes et dans des cathodes de générateurs électrochimiques, résultant en des systèmes électrochimiques hautement performants.

30

## DESCRIPTION DE L'INVENTION

Le premier objet de la présente invention est constitué par un mélange de particules comprenant un noyau non-conducteur ou semi-conducteur, les noyaux  
5 desdites particules étant au moins partiellement recouverts d'un enrobage hybride conducteur et lesdites particules étant au moins partiellement connectées entre elles par des chaînes conductrices hybrides, c'est-à-dire par des chaînes constituées par au moins deux types de particules conductrices de nature différente et qui créent un réseau de conductivité électrique..

10

La conductivité électrique, c'est-à-dire l'aptitude d'une substance à conduire un courant électrique peut être définie comme l'inverse de la résistivité par la formule suivante:

$$\sigma = 1/\rho$$

15 Comme l'intensité d'un champ électrique dans un matériau peut être exprimée par la formule  $E = V/l$ , la loi Ohm's peut être réécrite dans les termes de courants de densité  $J = I/A$  et on arrive alors à la formule  $J = \sigma E$ .

Il est par ailleurs bien connu que la conductivité électronique varie suivant les  
20 matériaux utilisés selon un ordre d'amplitude de 27. On divise ainsi les matériaux comme en 3 grandes familles:

- les métaux conducteurs tel que  $\sigma > 10^5 (\Omega.m)^{-1}$ ;
- les semis conducteurs avec  $10^{-6} < \sigma < 10^5 (\Omega.m)^{-1}$  ;
- les isolants tels que  $\sigma < 10^6 (\Omega.m)^{-1}$ .

25

Ces grandes familles sont celles auxquelles il est fait référence dans le cadre de la présente demande.

On entend par ailleurs, dans le cadre de la présente invention, par enrobage  
30 hybride conducteur (aussi appelé mélange hybride) tout enrobage constitué d'au moins deux matériaux conducteurs différents. Le terme enrobage couvre

notamment le dépôt d'une couche plus ou moins parfaite à la surface d'une particule et l'entourage des particules de façon plus ou moins uniforme par des particules conductrices au moins partiellement reliées entre elles.

- 5 On peut également citer comme enrobage ceux qui comprend un mélange d'au moins deux matériaux conducteurs différents et sous forme particulière, des particules de l'enrobage d'un premier noyau étant interconnectées avec des particules de l'enrobage d'un deuxième noyau situé dans le mélange de particules à proximité dudit premier noyau.

10

On peut ainsi citer les enrobages hybrides conducteurs constitués d'une couche de particules d'au moins deux matériaux conducteurs différents, une partie au moins des particules d'un des matériaux conducteurs enrobant un premier noyau et étant interconnectées avec des particules conductrices enrobant un deuxième noyau situé  
15 à proximité du premier noyau dans le mélange de particules, et créant ainsi un réseau de conductivité électrique.

À titre d'exemple, de tels enrobages hybrides conducteurs on peut citer dans le cadre de la présente invention un enrobage hybride qui comprend:

- 20 - une première couche de particules d'un premier matériau conducteur, ladite première couche couvrant au moins partiellement, de préférence entre 50 et 90 %, plus préférentiellement au moins 80 %, de la surface des desdits noyaux; et
- 25 - d'une deuxième couche de particules d'un deuxième matériau conducteur, lesdites particules du deuxième matériau conducteur étant pour de préférence de 10 à 50 % (plus préférentiellement pour environ 20 %) connectées entre elles pour former un réseau de conductivité électrique.

30

Avantageusement, les noyaux des particules comprennent un matériau choisi dans le groupe constitué par les phosphates, les nitrures, les oxydes ou les mélanges de deux ou de plusieurs de ces derniers.

- 5 Selon un mode avantageux, le noyau des particules constitutives des mélanges de l'invention comprend de préférence pour au moins 70 % en poids, au moins un oxyde métallique tel un oxyde métallique constitué pour plus de 65 % en poids d'un oxyde de lithium.
- 10 L'oxyde de lithium est enrobé ou non de carbone et de préférence l'oxyde de lithium présente une structure spinelle.

Des mélanges de particules particulièrement intéressants sont ceux dans lesquels l'oxyde de lithium est choisi dans le groupe constitué par les oxydes de formule:

- 15
- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ;
  - $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , dans laquelle  $\alpha$  est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 0,33; et
  - $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  dans lequel  $\beta$  est supérieur à 0 et /ou inférieur ou égal à 0,5,
- 20 Z représentant une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, et Co.

- De préférence, le noyau de ces particules est constitué pour au moins 65 %, de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , de  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , de  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  ou d'un mélange de ces derniers,
- 25 les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  étant tels que précédemment définis.

- Une sous famille particulièrement intéressante de mélanges de particules selon l'invention est constituée par les mélanges dans lesquels le noyau des particules est constitué de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , de  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , de  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  ou d'un mélange de
- 30 deux ou de plusieurs de ces derniers, avec  $\alpha$  et  $\beta$  étant tels que précédemment définis.



Avantageusement dans ces particules, le matériau constitutif du noyau des particules est de type semi-conducteur et il est constitué par au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Si, Si dopé de préférence de Ge, Ge, InSb et le  
5 mélange de ces derniers.

Selon une autre variante, le noyau des particules est non conducteur et il est constitué par au moins un matériau choisi dans le groupe constitué par les verres, le mica, SiO<sub>2</sub> et les mélanges de ces derniers.

10

Dans les particules selon l'invention, les noyaux comportent avantageusement au moins un des oxydes de lithium enrobés de carbone décrits et/ou obtenus par un des procédés décrit dans la demande PCT WO 02/46101 A2, dont le contenu est incorporé par référence à la présente demande.

15

Des propriétés, notamment des propriétés électrochimiques particulièrement intéressantes, sont obtenues en utilisant des oxydes métalliques de formule LiMn<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>, LiMn<sub>0,33</sub>Ni<sub>0,33</sub>Co<sub>0,33</sub>O<sub>2</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Li<sub>2</sub>TiCO<sub>3</sub>, LiC<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou des mélanges de ces derniers.

20

Dans les mélanges de particules de l'invention, les teneurs en carbone sont telles que le carbone total présent représente de 1 à 6%, et de préférence environ 2 % du poids total du mélange des particules.

25 Selon un mode préférentiel, l'enrobage des particules de l'invention est constitué par un mélange hybride de carbones, et/ou par un mélange hybride carbone-métal.

Dans le cas d'un mélange hybride carbone-métal, le métal peut être notamment choisi dans le groupe constitué par l'argent, l'aluminium et les mélanges  
30 correspondants.

Lorsque l'enrobage hybride est de type carbone, il comprend avantageusement au moins deux formes différentes du carbone, ci-après appelées Carbone 1 et Carbone 2.

- 5 Le Carbone 1 est alors avantageusement un carbone à faible cristallinité. La cristallinité des particules de Carbone 1 présentes dans les mélanges de particules objet de l'invention, est caractérisée par un  $d_{002}$ , mesuré par diffraction des rayons-X ou par spectroscopie Raman, supérieur à 3,39 Angstroms.
- 10 Le Carbone 2 est habituellement de type graphite et/ou de type carbone à haute cristallinité. La cristallinité des particules de Carbone 2, mesurée par diffraction des rayons-X ou par spectroscopie Raman, est caractérisée par un  $d_{002}$  inférieur à 3,36 Angstroms. De préférence, le Carbone 2 est de type graphite naturel, graphite artificiel ou graphite exfolié.
- 15 Le Carbone 2 est avantageusement choisi de façon à présenter une surface spécifique mesurée selon la méthode BET, qui est inférieure ou égale à  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  et/ou une taille moyenne variant de 2 à 10 micromètres.
- 20 On obtient aussi des propriétés électrochimiques particulièrement intéressantes pour des mélanges de particules dans lesquels le Carbone 2 est constitué d'au moins un graphite choisi dans le groupe des graphites artificiels, des graphites naturels, des graphites exfoliés ou des mélanges de ces graphites.
- 25 Le Carbone 1 est avantageusement choisi de façon à présenter une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, supérieure ou égale à  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Une sous-famille préférentielle de mélange de particules selon l'invention est constituée par les mélanges comportant des particules de Carbone 1 présentant une

30 taille variant de 10 à 999 nanomètres.

De préférence, le pourcentage en masse de Carbone 1 représente, dans l'enrobage composé de Carbone 1 et de Carbone 2, de 1 à 10 %, et, il est de préférence sensiblement identique à la quantité de Carbone 2.

- 5 Les sous-familles constituées par les mélanges de poudres dans lesquels le diamètre moyen du noyau des particules, mesurée à l'aide du microscope électronique à balayage, varie de 50 nanomètres à 50 micromètres, est de préférence compris entre 4 et 10 micromètres, plus préférentiellement encore le diamètre moyen des particules et de l'ordre de 2 micromètres sont d'un intérêt  
10 particulier dans le cadre d'applications dans les systèmes électrochimiques.

- Ces mélanges de particules sont caractérisés par au moins une des propriétés suivantes: une très bonne conductivité locale, une très bonne conductivité du réseau, une faible résistivité, une très bonne capacité à haut courant et une bonne  
15 densité d'énergie.

- Ainsi la conductivité locale des mélanges de particules selon l'invention est habituellement, mesurée selon la méthode à quatre points, supérieure à  $10^{-6}$  (Ohm-m) et elle est de préférence supérieure ou égale à  $10^{-5}$  (Ohm-m).  
20

La conductivité de réseau, quant à elle, mesurée selon la méthode à quatre points, se situe habituellement entre  $2,6 \times 10^{-3}$  et  $6,2 \times 10^{-3}$  (Ohm-m), et elle est de préférence inférieure à  $6,0 \times 10^{-3}$  (Ohm-m).

- 25 Selon un mode avantageux, les poudres de l'invention ont une D50 d'environ 7 micromètres.

- Un deuxième objet de la présente invention est constitué par les procédés de préparation de mélanges de particules conformes au premier objet de la présente  
30 invention. Ces procédés comprennent avantageusement au moins une des étapes suivantes:

-a) la préparation d'un mélange d'au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur avec un matériau conducteur, puis l'ajout d'un deuxième matériau conducteur au mélange obtenu;

5

-b) la préparation d'un mélange d'au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur avec au moins deux matériaux conducteurs; et

10

-c) la préparation d'un mélange de matériaux conducteurs puis son mélange avec au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur.

15

Selon un mode avantageux de mise en œuvre des procédés de l'invention, le mélange de matériaux est réalisé par broyage mécanique de type HEBM, Jar milling, Vapor jet milling et de préférence par HEBM. Ces procédés sont habituellement mis en œuvre à une température inférieure à 300 degrés Celsius, de préférence à une température comprise entre 20 et 40° Celsius, plus préférentiellement encore à température ambiante.

20

En effet des températures de synthèse trop élevées sont susceptibles de dégrader la structure des particules, notamment de les déformer de façon irréversible notamment par production de  $\text{CO}_2$  à partir du carbone réactionnel.

25

Selon une autre variante, le mélange des carbones est réalisé par voie chimique avant l'étape de synthèse de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

30

Selon une autre alternative, l'un des matériaux conducteurs (Carbone 1) est obtenu par traitement thermique d'un précurseur de type polymère. Le polymère peut alors être choisi dans le groupe constitué par les polymères naturels et par les polymères naturels modifiés ainsi que par les mélanges de ces derniers.

Ainsi, à titre d'exemple de polymère utilisables pour la préparation des mélanges de particules de l'invention, on peut mentionner les sucres, les sucres modifiés chimiquement, les amidons, les amidons modifiés chimiquement, les amidons  
5 gélatinisés, les amidons modifiés chimiquement, les amidons modifiés chimiquement et gélatinisés, les celluloses, les celluloses modifiées chimiquement et les mélanges de ces derniers. À titre d'exemple préférentiel, on mentionne l'acétate de cellulose.

10 Le mélange de carbones introduits dans le milieu réactionnel peut être également réalisé par mélange physique, après la synthèse de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

Un troisième objet de la présente invention est constitué par les cathodes, notamment les cathodes de générateurs électrochimiques (de préférence de  
15 générateurs électrochimiques de type recyclables) comprenant un mélange de particules telles que celles définies dans le premier objet de la présente invention et/ou de particules susceptibles d'être obtenues par un procédé selon le deuxième objet de la présente invention.

20 Un quatrième objet de la présente invention est constitué par les anodes de générateur électrochimique (de préférence de générateurs électrochimiques recyclables) comprenant des particules telles que celles définies dans le premier objet de la présente invention et/ou des particules susceptibles d'être obtenues par un procédé selon le troisième objet de la présente invention.

25 Un cinquième objet de la présente invention est constitué par les générateurs électrochimiques de type lithium comportant au moins un électrolyte, au moins une anode de type lithium métallique et au moins une cathode de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_2$  et/ou  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ , la cathode dans ledit générateur étant telle que  
30 définie dans le troisième objet de la présente invention.

Ces générateurs sont avantageusement de type rechargeable et/ou recyclable.

D'un intérêt particulier, parmi ces générateurs électrochimiques, sont ceux de type lithium ion comprenant une anode est telle que définie dans le quatrième objet de l'invention, de préférence une anode de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou de type  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou de type  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  et une cathode de type  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  et/ou  $\text{LiNiO}_2$ .

De préférence, dans ces générateurs, l'anode et/ou la cathode sont équipées d'un collecteur de courant d'aluminium plein ou de type Exmet (expanded metal).

De tels générateurs électrochimiques présentent en général l'intérêt de ne nécessiter aucune formation préalable de la batterie. Avantageusement, dans ces générateurs, l'électrolyte est de nature polymère sec, gel, liquide ou céramique.

15

Un sixième objet de la présente invention est constitué par les supercondensateurs de type hybride comprenant au moins un électrolyte, au moins une anode telle que définie dans le quatrième objet de l'invention, de préférence une anode de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou de type  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  et une cathode de type graphite ou carbone à grande surface spécifique.

20

Ces supercondensateurs ne nécessitent habituellement aucune formation préalable du supercondensateur.

De préférence, les supercondensateurs de l'invention sont tels que l'anode et/ou la cathode sont équipées d'un collecteur de courant d'aluminium plein ou de type Exmet (expanded metal).

25

Avantageusement, également dans ces supercondensateurs, l'électrolyte est de nature polymère sec, gel, liquide ou céramique.

30

Les systèmes électrochimiques selon l'invention présentent, en outre, l'intérêt de pouvoir être préparés sans aucune addition d'autre carbone.

**Description de modes préférentiels de réalisation de l'invention:**

5

**1- Addition des particules de carbone constitutive de l'enrobage hybride après la synthèse à partir de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$**

10 Le  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est obtenu à partir d'un mélange binaire de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  calciné à  $850^\circ\text{C}$  pendant 18 heures. Le  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  obtenu est alors mélangé avec deux types différents de carbones : un Carbone 1 aussi nommé C1 et un Carbone 2 aussi nommé C2.

15 Carbone 1: il s'agit d'un carbone à faible cristallinité et ayant, de préférence, une surface spécifique  $\text{BET} \geq 50 \text{ m}^2/\text{g}$ . Le Carbone 1 peut être un noir de carbone, ou tout autre type d'additif conducteur.

20 Carbone 2: il s'agit d'un carbone à haute cristallinité et ayant de préférence une surface  $\text{BET} \leq 50 \text{ m}^2/\text{g}$ . Le carbone 2 peut être un graphite naturel ou un graphite artificiel, éventuellement exfolié.

**2 - Rôle des deux carbones:**

25 Carbone 1: Le rôle de ce carbone est double. Le premier est d'enrober la particule afin d'assurer une conductivité locale de la particule comme cela apparaît sur la Figure 1/7.

Le second rôle du carbone à faible cristallinité est de former un réseau de conductivité entre les particules du type de celles représentées dans la Figure 1/7,

ce qui assure la conductivité au niveau de l'électrode. En effet, la préparation de l'électrode se fait sans aucun additif de carbone.

Le réseau électronique et la conductivité inter-particules sont aussi assurés par le  
5 Carbone 1 comme cela ressort également de la Figure 2/7.

Carbone 2: Le carbone 2 est de type graphite et il permet tout d'abord, de façon  
surprenante, d'améliorer la conductivité de l'électrode en formant des nœuds  
constitutifs de stations de distribution homogène de la conductivité électrique. Ces  
10 stations apparaissent dans la représentation de la Figure 3/7.

La bonne conductivité électronique du graphite permet d'abaisser la résistivité de  
l'électrode, ce qui permet avantageusement à la batterie d'opérer à hautes densités  
de courant.  
15

Le second rôle du graphite est au niveau du procédé. Le graphite possède les  
caractéristiques d'un matériau lubrifiant et hydrophobe. Durant l'épandage de  
l'électrode, le graphite permet de contrôler la porosité de l'électrode. Un tel  
calandrage des électrodes permet, de plus, d'orienter les particules vers le plan  
20 basal, comme cela apparaît sur la Figure 4/7, c'est-à-dire parallèlement à la surface  
du support de l'électrode; ce qui induit une conductivité maximale de l'électrode.

Lors du procédé d'extrusion, le graphite, en raison de ses propriétés lubrifiantes,  
assure la facilité d'extrusion ainsi que l'homogénéité de l'épaisseur de l'électrode.  
25 De plus, il augmente la vitesse d'extrusion. Ces avantages techniques résultent en  
un coût de production réduit des électrodes. De plus, le graphite, lorsqu'il est utilisé  
pour la préparation d'électrodes par voie sèche, aide à lubrifier le buse de  
l'extrudeuse et permet d'éviter le dépôt des métaux à la surface de la buse.



### 3 –Préparation de particules

#### Mélange Ternaire:

Selon un mode avantageux de réalisation de la présente invention, un mélange ternaire ( $M_1$ ) ( $Li_4Ti_5O_{12} + C_1 + C_2$ ) est obtenu par broyage à haute énergie HEMB (High Energy Ball Mill). A cet effet, un creuset en métal est utilisé. Dans ce creuset, le mélange  $M_1$  est introduit et des billes d'acier dans une proportion volumique 1/3, 1/3 et 1/3 de volume vide libre sont disposées dans le creuset comme représenté dans la Figure 5/7.

10

Les conditions de mélange par HEBM sont très importantes, l'une des plus cruciales est de ne pas détruire la cristallinité du carbone  $C_2$ . En effet, il ne faut pas réduire la taille de particule du carbone  $C_2$  en dessous de 1 micromètre.

#### 15 4 – Préparation de l'électrode:

L'électrode est préparée à partir du mélange de  $M_1$  et du PVDF. Ce mélange est réalisé dans un solvant ternaire N-méthylpyrrolidone (NMP), acétone, toluène) comme cela est décrit dans le brevet d'hydro-Québec WO 01/97303 A1 dont le contenu est incorporé par référence à la présente demande.

20

La conductivité de la pâte obtenue est assurée intrinsèquement par le mélange  $M_1$  ( $Li_4Ti_5O_{12} + C_1 + C_2$ ), sans ajout de carbone additionnel ce qui a un impact positif sur la densité d'énergie de la batterie qui dans ce cas n'est pas pénalisée par le poids supplémentaire d'une autre source de carbone.

25

#### 5 - Avantage de la synthèse de $Li_4Ti_5O_{12}$

Dans ce cas, le mélange quaternaire ( $M_2$ ) comprend du  $TiO_2$ , du  $Li_2CO_3$ , du carbone  $C_2$  (graphite) et un précurseur de carbone (polymère ou autre).

30

Le mélange  $M_2$  est alors introduit dans un creuset métallique. Un co-broyage de type HEBM est réalisé afin d'obtenir un mélange intime. Le mélange obtenu est ensuite placé dans un tube en quartz pour y être chauffé. La synthèse est alors finalisée en présence d'atmosphère inerte afin de carboniser le polymère.

5

Une fois la synthèse finie, le produit de  $Li_4Ti_5O_{12}$  est enrobé de carbone à faible cristallinité et de graphite à haute cristallinité. La fabrication des électrodes est équivalente à celle décrite dans le paragraphe 4 ci-dessus.

10

### EXEMPLES

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif et ne sauraient être interprétés comme constituant une quelconque limitation de la définition de l'invention.

15

#### **Exemple 1:**

Un mélange de  $Li_4Ti_5O_{12}$ , d'un noir de Ketjen et de graphite naturel d'origine brésilienne, dans un ratio volumique de 80,77/ 7,32/ 2,5 est broyé par HEBM pendant 1 heure. Des particules ayant un noyau de  $Li_4Ti_5O_{12}$ , d'une taille moyenne de 5 micromètres, et avec un enrobage hybride de graphite et de noir de Ketjen sont ainsi obtenues. Leur épaisseur moyenne est de 2 micromètres.

20

#### **Exemple 2:**

Un mélange de  $Li_4Ti_5O_{12}$ , de noir de Ketjen et de graphite dans un ratio volumique de 40/2,5/2,5 est préparé selon la méthode décrite dans l'exemple précédent 1.

25

30

**Exemple 3 :**

Un mélange de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , de noir de Ketjen et de graphite dans un ratio volumique 81,06/ 3,51/ 2,5 est préparé comme dans l'exemple # 1 Le total massique de  
5 carbone ajouté correspond à environ 6% de la masse du mélange total.

**Exemple 4:**

Un mélange de  $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ , non conducteur, un noir de Ketjen et du graphite  
10 naturel d'origine brésilienne dans une proportion massique de 94/3/3 est broyé par  
Mechanofusion d'Hosokawa pendant 1 heure. Ces particules obtenues ont un  
noyau de  $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ , une taille moyenne de  $7\mu\text{m}$  et un enrobage hybride de  
graphite + noir Ketjen et une épaisseur de  $3\mu\text{m}$ . La résistivité du matériau enrobé,  
mesurée par la méthode de quatre points, est de  $5 \times 10^{-4}$  Ohm-m.

15

Les mesures des performances électrochimiques des particules préparées sont  
rapportés dans le tableau I suivant.

Exemples	Taille des particules	Résistivité Ohm-m	Capacité à C/24 en mAh/g
1	7	$6 \times 10^{-3}$	165
2	7	$2 \times 10^{-3}$	160
3	7	$4 \times 10^{-3}$	162
4	10	$9 \times 10^{-3}$	200

Tableau 1

Les niveaux élevés de propriétés électrochimiques mis en évidence notamment par ces exemples sont utilisés pour préparer des systèmes électrochimiques hautement performants.

- 5 Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer aux dites mises en œuvre, et la présente invention vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui
- 10 deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

## REVENDICATIONS

- 5 1. Mélange de particules comprenant un noyau non-conducteur ou semi-conducteur, les noyaux desdites particules étant au moins partiellement recouverts d'un enrobage hybride conducteur et lesdites particules étant au moins partiellement connectées par des chaînes conductrices hybrides qui créent un réseau de conductivité électrique.
- 10 2. Mélange selon la revendication 1, dans lequel les particules comprennent un noyau non-conducteur ou semi-conducteur et un enrobage, au moins partiellement fait d'un matériau hybride conducteur, et dans lequel lesdites particules sont au moins partiellement interconnectées par des chaînes
- 15 conductrices hybrides.
3. Mélange selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'enrobage comprend un mélange d'au moins deux matériaux conducteurs différents et sous forme particulaire, des particules de l'enrobage d'un premier noyau étant
- 20 interconnectées avec des particules de l'enrobage d'un deuxième noyau situé dans le mélange de particules à proximité dudit premier noyau.
4. Mélange de particules selon la revendication 2 ou 3, dans lequel l'enrobage comprend:
- 25 - un premier matériau conducteur couvrant au moins partiellement, de préférence entre 50 et 90 %, plus préférentiellement encore au moins 80 %, de la surface des desdits noyaux; et
- un deuxième matériau conducteur dont les particules sont pour de
- 30 préférence de 10 à 50 % (plus préférentiellement pour environ 20 %) connectées entre elles pour former un réseau de conductivité électrique.

5. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel les noyaux comprennent au moins un phosphate, un nitrure, un oxyde ou un mélange de deux ou de plusieurs de ces derniers.
- 5 6. Mélange selon la revendication 5, dans lequel le noyau desdites particules est constitué majoritairement, et de préférence pour au moins 70 % en poids, d'au moins un oxyde métallique.
7. Mélange selon la revendication 6, dans lequel l'oxyde métallique est constitué  
10 pour plus de 65 % en poids d'un oxyde de lithium.
8. Mélange selon la revendication 7, dans lequel l'oxyde de lithium est enrobé de carbone.
- 15 9. Mélange de particules selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, dans lequel le noyau est constitué par un oxyde de lithium de structure spinelle.
10. Mélange de particules selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, dans lequel l'oxyde de lithium est choisi dans le groupe constitué par les oxydes de  
20 formule:
- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ;
  - $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , dans laquelle  $\alpha$  est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 0,33, Z représentant une source d'au moins un métal; et
  - $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  dans lequel  $\beta$  est supérieur à 0 et/ou inférieur ou égal  
25 à 0,5, Z représentant une source d'au moins un métal.
11. Mélange selon la revendication 10, dans lequel le noyau des particules est constitué pour au moins 65 % de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , de  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , de  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  ou d'un mélange de ces derniers,  $\alpha$  et  $\beta$  ayant les valeurs définies dans la  
30 revendication 10.

12. Mélange selon la revendication 9, dans lequel le noyau des particules est constitué de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , de  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , de  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  ou d'un mélange d'un ou de plusieurs de ces derniers,  $\alpha$  et  $\beta$  ayant les valeurs définies dans la revendication 10.
- 5
13. Mélange selon la revendication 1, dans lequel le noyau desdites particules est semi-conducteur et il est constitué par un matériau choisi dans le groupe constitué par Si, Si dopé, ou Ge, Ge et InSb.
- 10
14. Mélange selon la revendication 1, dans lequel le noyau desdites particules est non conducteur et est constitué par un matériau choisi dans le groupe constitué par les verres, le mica et le  $\text{SiO}_2$ .
- 15
15. Mélange selon la revendication 1, dans lequel les particules ont une  $D_{50}$  de 7 micromètres.
- 20
16. Mélange selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, dans lequel Z représente une particule de métal choisi dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni et Co.
- 25
17. Mélange selon l'une quelconque des revendications 10 à 16, dans lequel l'oxyde métallique est de formule  $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_2\text{TiCO}_3$ ,  $\text{LiC}_6\text{O}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , ou  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .
- 30
18. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 contenant de 1 à 6% en poids de carbone dans ledit mélange.
19. Mélange selon la revendication 18 contenant environ 2 % en poids de carbone dans ledit mélange.

20. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans laquelle l'enrobage est constitué par un mélange hybride de carbones, et/ou par un mélange hybride carbone-métal.
- 5 21. Mélange selon la revendication 20, dans lequel le métal est choisi dans le groupe constitué par l'argent, l'aluminium et les mélanges de ces derniers.
22. Mélange selon la revendication 20, dans lequel le mélange hybride de carbone comprend au moins deux formes conductrices différentes du  
10 carbone, ci-après appelées Carbone 1 et Carbone 2.
23. Mélange selon la revendication 22, dans lequel le Carbone 1 est un carbone à faible cristallinité.
- 15 24. Mélange selon la revendication 23, dans lequel la cristallinité des particules de Carbone 1, mesurée par diffraction des rayons-X et/ou par spectroscopie Raman, est caractérisée par un  $d_{002}$  supérieur à 3,36 Angströms.
25. Mélange selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, dans laquelle le  
20 Carbone 2 est de type graphite et/ou de type carbone à haute cristallinité.
26. Mélange selon la revendication 25, dans laquelle la cristallinité des particules de Carbone 2, mesurée par diffraction des rayons-X, est caractérisée par un  $d_{002}$  inférieur à 3,36 Angströms.
- 25 27. Mélange selon la revendication 26, dans laquelle le Carbone 2 est de type graphite naturel, graphite artificiel ou graphite exfolié.
- 30 28. Mélange selon l'une quelconque des revendications 22 à 27, dans lequel le Carbone 1 possède une surface spécifique, mesurée selon la méthode BET, supérieure ou égale à 50 m<sup>2</sup>/g.



29. Mélange selon la revendication 28, dans lequel les particules de Carbone 1 utilisées ont une taille moyenne variant de 10 à 999 nanomètres.
- 5 30. Mélange selon l'une quelconque des revendications 22 à 29, dans lequel les particules de Carbone 2 ont une surface spécifique mesurée selon la méthode BET, inférieure ou égale à 50 m<sup>2</sup>/grammes.
- 10 31. Mélange selon l'une quelconque des revendications 22 à 30, dans lequel les particules de carbone 2 utilisées ont une taille variant de 2 à 10 micromètres.
- 15 32. Mélange selon l'une quelconque des revendications 22 à 31, dans lequel le Carbone 2 est constitué d'au moins un graphite choisi dans le groupe des graphites artificiels, des graphites naturels, des graphites exfoliés et des mélanges de deux ou de plusieurs de ces graphites.
- 20 33. Mélange selon l'une quelconque des revendications 22 à 32, dans lequel le pourcentage en masse de Carbone 1 représente de 1 à 10 % de la masse totale de l'enrobage composé de Carbone 1 et de Carbone 2.
- 25 34. Mélange selon l'une quelconque des revendications 22 à 33, dans lequel la quantité de Carbone 1 est sensiblement identique à la quantité de Carbone 2.
35. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 34, dans lequel le diamètre moyen du noyau desdites particules varie de 50 nanomètres à 30 micromètres.
- 30 36. Mélange selon la revendication 35, caractérisée en ce que le diamètre moyen dudit noyau est de l'ordre de 2 micromètres.

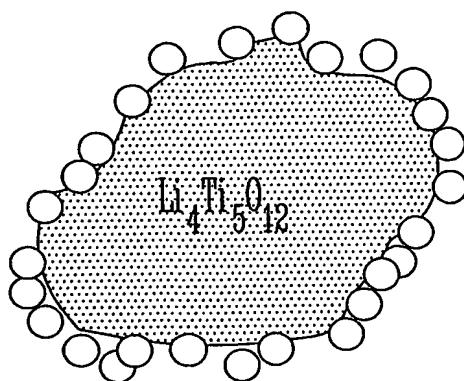
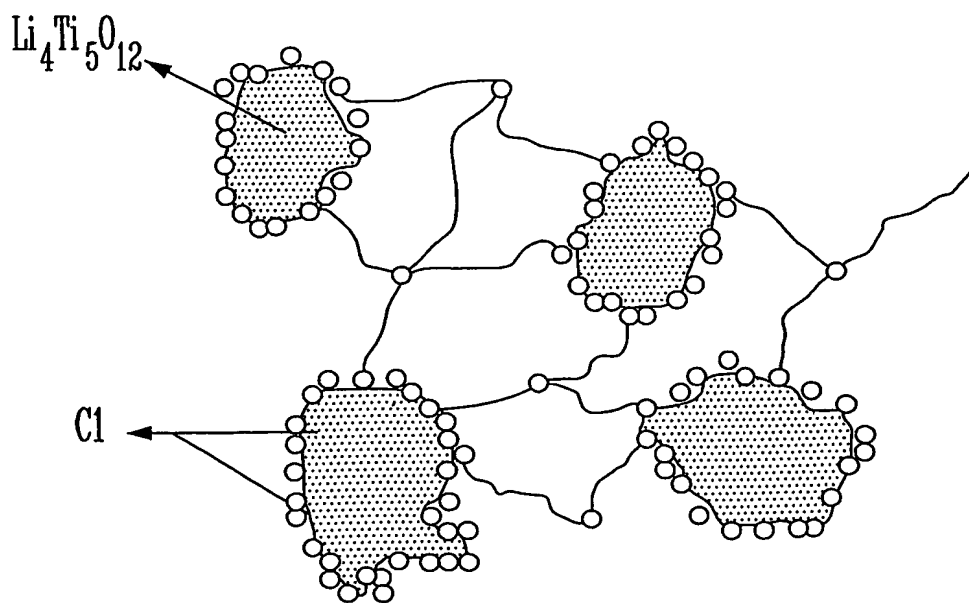
37. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 36, dans lequel la taille moyenne desdites particules, mesurée selon la méthode du microscope électronique à balayage, est comprise entre 4 et 30 micromètres.
- 5 38. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 37, présentant au moins une des propriétés suivantes: une très bonne conductivité locale, une très bonne conductivité du réseau, une faible résistivité, une très bonne capacité à haut courant, une bonne densité d'énergie.
- 10 39. Mélange selon la revendication 36, présentant une conductivité locale, mesurée selon la méthode à quatre points, qui est supérieure à  $10^{-6}$  (Ohm-m) et de préférence supérieure ou égale à  $10^{-5}$  (Ohm-m).
- 15 40. Mélange de particules selon la revendication 38 ou 39 présentant une conductivité de réseau, mesurée selon la méthode à quatre points, qui est comprise entre  $2,6 \times 10^{-3}$  et  $6,2 \times 10^{-3}$  (Ohm-m), et de préférence inférieure à  $6,0 \times 10^{-3}$  (Ohm-m).
- 20 41. Procédé de préparation d'un mélange de particules telles que définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 40, comprenant au moins une des étapes suivantes:
- a) préparation d'un mélange d'au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur avec un matériau conducteur, puis ajout d'un deuxième matériau conducteur au mélange obtenu;
  - 25 - b) préparation d'un mélange d'au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur avec au moins deux matériaux conducteurs; et
  - 30 -c) préparation d'un mélange de matériaux conducteurs, puis mélange avec au moins un matériau non-conducteur ou semi-conducteur.

42. Procédé de préparation d'un mélange de particules selon la revendication 41, dans lequel le mélange de matériaux est obtenu par broyage mécanique, HEBM, Jar milling, Vapor jet milling et de préférence par HEBM.
- 5
43. Procédé de préparation d'un mélange de particules selon la revendication 41 ou 42, réalisé à une température inférieure à 300 degrés Celsius, de préférence à une température comprise entre 20 et 40 degrés Celsius plus préférentiellement encore à température ambiante.
- 10
44. Procédé de préparation d'un mélange de particules selon l'une quelconque des revendications 41 à 43, dans lequel les noyaux desdites particules sont à base de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et l'enrobage à base d'un mélange de carbone, le mélange des carbones est réalisé par voie chimique, avant l'étape de synthèse de
- 15
- particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .
45. Procédé selon l'une quelconque des revendications 41 à 44, dans lequel au moins un des matériaux conducteurs (Carbone 1) est obtenu par traitement thermique d'un précurseur de type polymère.
- 20
46. Procédé selon la revendication 45, dans lequel le polymère est choisi dans le groupe constitué par les polymères naturels, par les polymères naturels modifiés ainsi que par les mélanges de ces derniers.
- 25
47. Procédé selon la revendication 46, dans lequel le polymère est choisi dans le groupe constitué par les sucres, les sucres modifiés chimiquement, les amidons, les amidons modifiés chimiquement, les amidons gélatinisés, les amidons modifiés chimiquement, les amidons modifiés chimiquement et gélatinisés, les celluloses, les celluloses modifiées chimiquement et les
- 30
- mélanges de ces derniers.

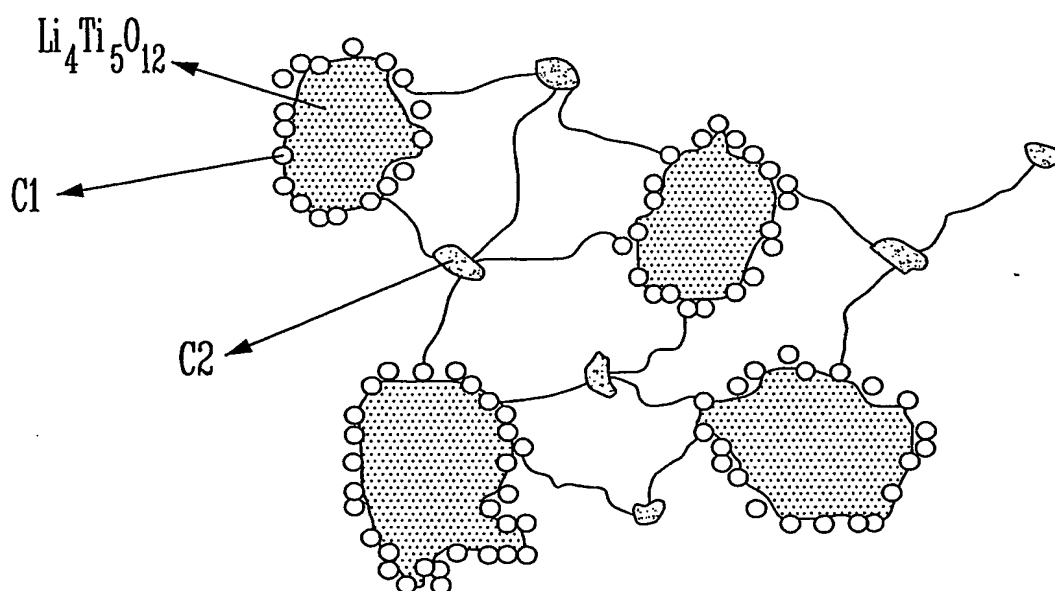
48. Procédé selon la revendication 47, dans lequel le polymère est un acétate de cellulose.
49. Procédé selon l'une quelconque des revendications 44 à 48, dans lequel, le  
5 mélange des carbones est réalisé par mélange physique, après la synthèse de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .
50. Cathode de générateur électrochimique comprenant un mélange de particules  
telles que celles définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 40  
10 et/ou de particules susceptibles d'être obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 41 à 49.
51. Anode de générateur électrochimique comprenant des particules telles que  
celles définies dans l'une quelconque des revendications 1 à 40 et/ou des  
15 particules susceptibles d'être obtenues par un procédé selon l'une quelconque des revendications 41 à 49.
52. Générateur électrochimique de type lithium comportant au moins une anode  
de type lithium métallique et au moins une cathode telle que celles définies  
20 dans la revendication 50, de préférence l'anode est de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_2$  et/ou  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ .
53. Générateur électrochimique selon la revendication 52 de préférence de type rechargeable et/ou recyclable.
- 25
54. Générateur électrochimique selon la revendication 52 ou 53 de type Lithium ion comprenant au moins un électrolyte, au moins une anode telle que définie dans la revendication 50, de préférence l'anode est de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou de type  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou de type  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  et au moins une cathode de  
30 type  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  et/ou  $\text{LiNiO}_2$ .

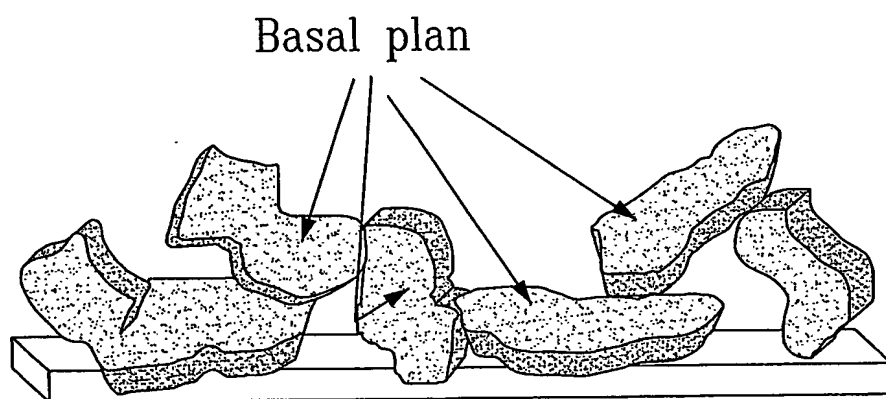
55. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 52 à 54, dont au moins une anode et/ou au moins une cathode sont équipées d'un collecteur de courant d'aluminium plein ou de type Exmet (expanded metal).
- 5 56. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 52 à 55 ne nécessitant aucune formation préalable de la batterie.
57. Générateur selon l'une quelconque des revendications 52 à 57, dans lequel l'électrolyte est de nature polymère sec, gel, liquide ou céramique.
- 10 58. Supercapacité de type hybride comprenant au moins un électrolyte au moins une anode, telle que définie dans la revendication 51, de préférence de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou de type  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Zr}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou  $\text{Li}_4\text{Zr}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  et au moins une cathode de type graphite ou carbone à grande surface spécifique, ne
- 15 demandant aucune formation préalable du supercapaciteur.
59. Supercapacité selon la revendication 58, dans lequel au moins une anode et/ou au moins une cathode sont équipées d'un collecteur de courant d'aluminium plein ou de type Exmet (expanded metal).
- 20 60. Supercapacité selon la revendication 59, dans lequel l'électrolyte est de nature polymère sec, gel, liquide ou céramique.
- 25 61. Système électrochimique selon l'une quelconque des revendications 52 à 60, caractérisé en ce que l'électrode est préparée sans aucune addition d'autre carbone.

1/5

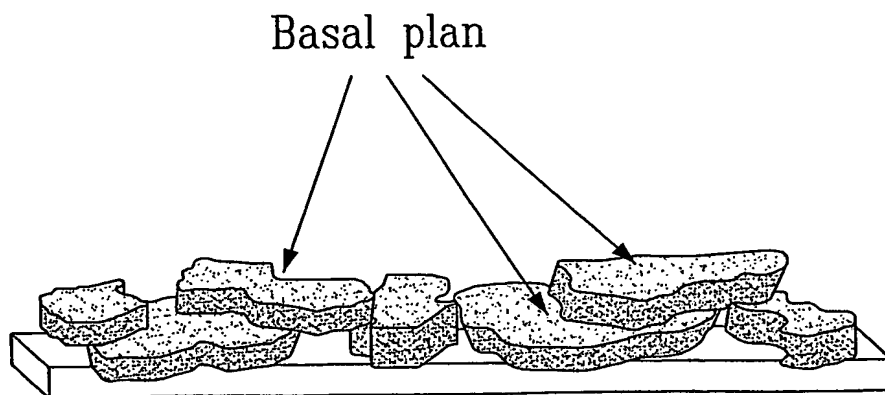
FIG. 1FIG. 2

2/5

FIG. 3

$3/5$ 

Avant calandrage

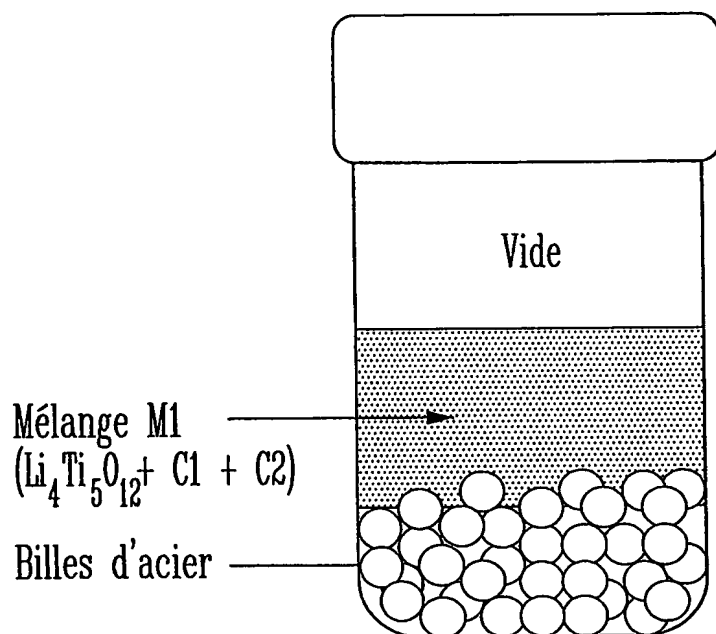


Après calandrage

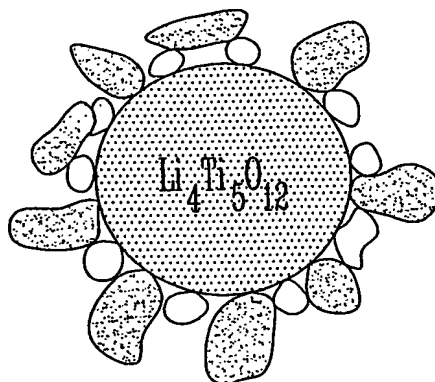
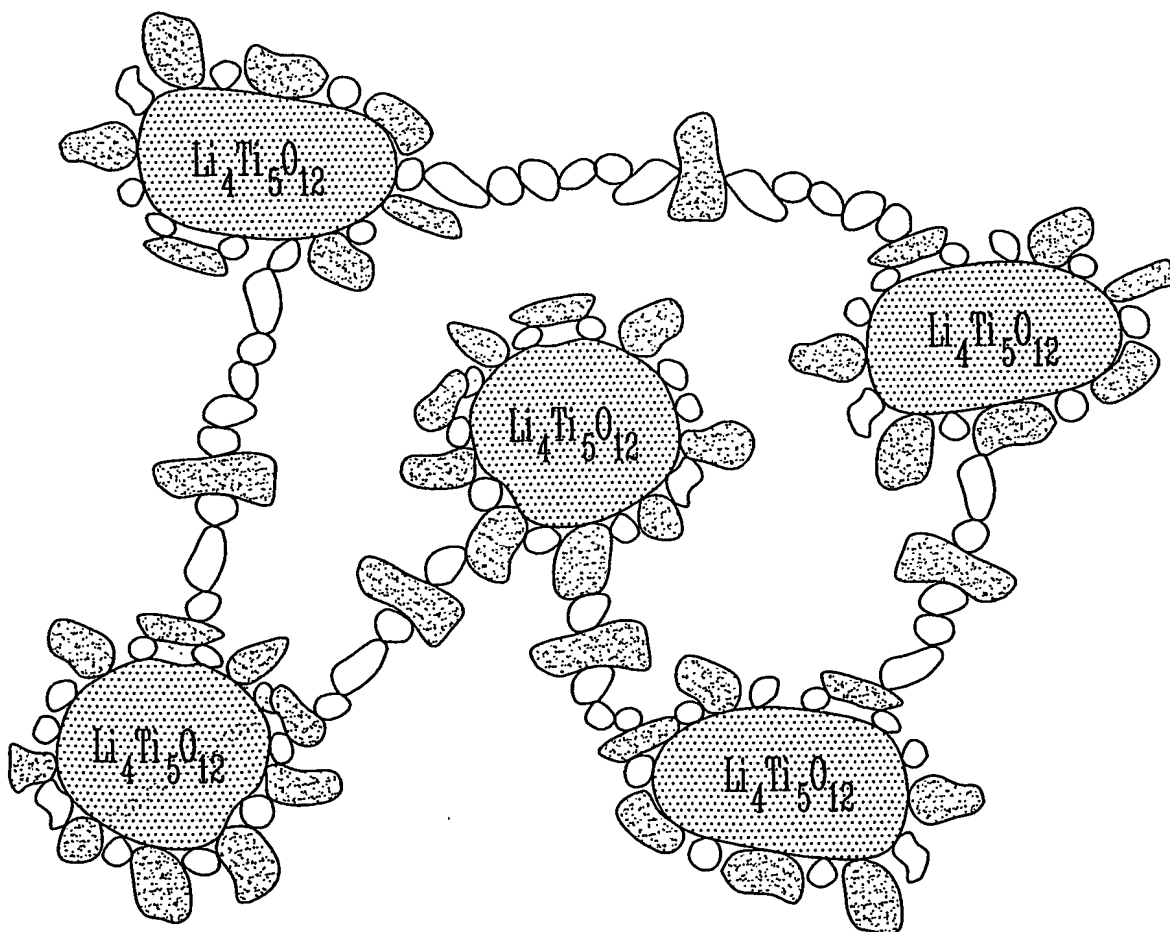
FIG. 4



4/5

FIG. 5

5/5

FIG. 6FIG. 7